

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

MANUFACTURE OF GALLIUM NITRIDE THIN FILM

Patent Number: JP5121327
Publication date: 1993-05-18
Inventor(s): HIRAI MASAHIKO; others: 01
Applicant(s): ASAHI CHEM IND CO LTD
Requested Patent: ☐ JP5121327
Application Number: JP19910113064 19910517
Priority Number(s):
IPC Classification: H01L21/203; C01B21/06; H01L33/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a p-type GaN film without causing the film to deteriorate by irradiating an electron beam during the formation thereof with impurity doping.

CONSTITUTION: Used is a gas source MBE system equipped with evaporating crucibles 2 and 3 and an electron-beam gun 4 in a vacuum container 1. Ga metal is placed in one crucible 2 and Mg metal is placed in the other 3; subsequently both are heated. NH₃ gas is fed; meanwhile, the shutter of the crucible 2 is opened to form a GaN thin films. Then the shutter of the crucible 3 is opened to perform doping; meanwhile, an electron beam is applied to proceed with deposition. This gives a gallium nitride p-n junction type laminated thin film with very little deterioration thereof.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-121327

(43)公開日 平成5年(1993)5月18日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H01L 21/203	M	8422-4M		
C01B 21/06	A	7305-4G		
H01L 33/00	C	8934-4M		

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

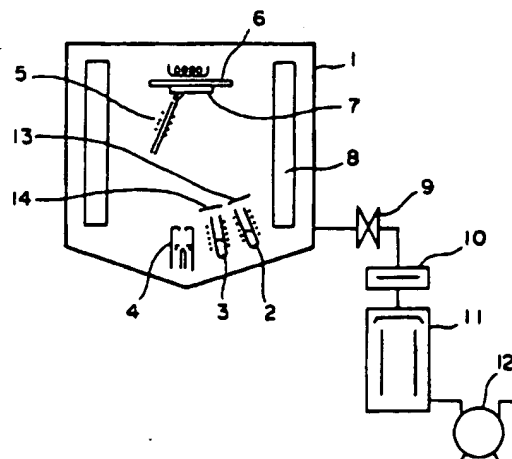
(21)出願番号	特願平3-113064	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日	平成3年(1991)5月17日	(72)発明者	平井 匡彦 静岡県富士市鰐島2番地の1 旭化成工業株式会社内
		(72)発明者	今井 秀秋 同所
		(74)代理人	弁理士 小松 秀岳 (外2名)

(54)【発明の名称】 窒化ガリウム系薄膜の製造方法

(57)【要約】

【目的】 膜の劣化のきわめて少ないp型窒化ガリウム系薄膜を得ることにより、高効率pn接合型紫外域～青色発光素子を作製すること。

【構成】 窒化ガリウム系半導体薄膜を不純物をドーピングしながら成膜する際、成膜と同時に電子ビームを連続もしくは断続的に膜成長表面に照射することを特徴とする窒化ガリウム系薄膜の製造方法で、これによりp型窒化ガリウム系半導体薄膜を得ることができる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不純物をドーブした窒化ガリウム系薄膜を成膜する際、成膜と同時に電子ビームを連続もしくは断続的に膜成長表面に照射することを特徴とする窒化ガリウム系薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特にディスプレイ用、光通信に最適な、紫外域～青色発光ダイオード、レーザダイオード等に用いる窒化ガリウム系薄膜の製造方法 10 に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 半導体発光素子、特に可視域発光ダイオード(LED)は、あらゆる分野において機能表示素子として使用されているが、従来、紫外域～青色半導体発光素子は実用化されておらず、特に3原色を必要とするディスプレイ用として開発が急がれている。紫外域～青色半導体発光素子としては、ZnSe、GaN、SiCなどを用いたものが報告されている。

【0003】 窒化ガリウム(GaN)は、多くはサファイア面上にMOCVD法、VPE法により成膜される 20 [ジャーナル オブ アプライド フィジクス (Journal of Applied Physics) 56 (1984) 2367-2368] が、n型キャリアが大量に発生し、一般にMg、Znなどのアクセプタードープメントをドーブしても高抵抗膜化してしまい、p型GaN薄膜を得ることは難しい。このため、pn接合発光ダイオードを製作することができず、mis(金属、絶縁層、半導体層)構造とせざるを得ないために、発光効率が悪いことが問題とされている。アクセプタードープ 30 グしながら成膜したGaN薄膜を、成膜後電子ビーム照射することによってp型化したとする報告もあるが[ジャパニーズ ジャーナル オブ アプライド フィジクス (Japanese Journal of Applied Physics) 28 (1989) L2112-L2114]、成膜後きわめて大きなパワー密度で膜を加熱するための膜の劣化、再現性の悪さは避けられない。

【0004】 膜の劣化をきたすことなくp型GaN系薄膜を得ることは、高効率発光が望めるpn接合紫外～青色半導体発光素子を開発するうえで、きわめて重要である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 このように従来の半導体発光素子用GaN系薄膜の製造方法においては、p型GaN薄膜を得ることは難しく、良好なpn接合を有する発光ダイオードを作製することができない。このため、mis(金属、絶縁層、半導体層)構造とせざるを得ないために、発光効率が悪いことが問題とされている。本発明はこの問題を解決するため、膜の劣化をきた 50

2

すことなくp型GaN膜を得ようとするものである。
【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、成膜中に電子ビームを照射することにより、膜の劣化をきたすことなくp型GaN膜を得ることに成功した。

【0007】 すなわち本発明は、不純物ドーブした窒化ガリウム系薄膜を成膜する際、成膜と同時に電子ビームを連続もしくは断続的に膜成長表面に照射することを特徴とする窒化ガリウム系薄膜の製造方法を提供するものである。

【0008】 以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

【0009】 本発明における窒化ガリウム系半導体薄膜とは、例えばGaNの他 $Ga_{1-x}Al_xN$ 、 $Ga_{1-x}In_xN$ 、 $Ga_{1-x}B_xN$ などのGaNを主とした混晶化合物薄膜のことである。また、本発明における不純物ドーブとは、これらの窒化ガリウム系半導体薄膜にZn、Mg、Be、Cd、Si、Ge、C、Sn、Hg、As、Sb、P等を不純物として少量添加することである。このような窒化ガリウム系化合物層を組合せて、ダブルヘテロ構造、量子井戸構造、超格子構造等の複雑な構造をもった素子を作製することも可能である。

【0010】 本発明における電子ビームとは、加速電圧0.1～50kV、パワー密度は基板表面で $1 \times 10^{-8} \sim 1W/cm^2$ のものをを用い、これを成膜中に連続もしくは断続的に、収束ビームをスキャン、もしくは広がりをもちたビームを膜成長表面に照射する。この操作により、従来n型もしくは高抵抗のGaN薄膜しか得られなかったものを、p型のGaN薄膜とすることができる。

【0011】 成膜法としては、一般的に知られている。例えばガスソースMBE法、MBE法、真空蒸着法、スパッタリング法等を用いることができるが、中でもガスソースMBE法が最も好ましい。

【0012】 以下一例として、ガスソースMBE法により窒化ガリウムpn接合型積層膜を成膜した例について説明する。

【0013】 装置には、図1に示すような真空容器1内に、蒸発用坩堝(クヌードセンセル)2、3、電子ビームガン4、ガス導入用ガスセル5、基板加熱ホルダー6、クライオパネル8を備えたガスソースMBE装置を使用した。

【0014】 蒸発用坩堝2、3には、それぞれシャッタ13、14が設けられている。真空容器1の排気系統は、弁9、液体窒素トラップ10、油拡散ポンプ11、油回転ポンプ12からなっている。

【0015】 蒸発用坩堝2にはGa金属、3にはMg金属を入れそれぞれ950～1150℃、300～450℃に加熱した。電子ビームガン4は、加速電圧0.1～50kV、ビーム電流0.01～10.0mAの電子ビ

3

ームを基板7全体に照射するように設置した。ガスの導入にはガスセル5を用い、ガスを直接基板7に吹き付けるように設置した。導入ガスには NH_3 を使用し、導入量を $0.5 \sim 50 \text{ cc/min}$ とした。

[0016] 基板7にはサファイアR面を使用し、 $650 \sim 900^\circ\text{C}$ に加熱した。サファイアR面基板は、オフ角 0.8 度以下のものが好ましく、さらに好ましくは、サファイアR面をサファイアc軸のR面射影を軸として 9.2 度回転させた面を用いると良い。

[0017] まず、 NH_3 ガスを供給しながらGaの増10 場のシャッタを開け成膜を行ない、膜厚 $0.4 \sim 2 \mu\text{m}$ のGa N 薄膜を形成させ、つづいてMgの増場のシャッタを開けドーピングを行いながら、電子ビームを照射し、さらに膜厚 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 積層させた。このドーピング層は、p型の導電性を示した。

[0018] この積層膜表面に、励起光としてHe-Cdレーザを照射し、室温においてフォトルミネッセンス(PL)を観測したところ、図3に示すような波長 $0.47 \mu\text{m}$ 付近にピークをもつ青色発光が得られた。

[0019] 一例として、図2に本発明の製造方法による、pn接合型発光素子の構造を示す。サファイア基板15上にn型Ga N 単結晶膜16を積層し、さらにMgドープp型Ga N 単結晶膜17を積層したものである。また、電極18、19にはAlを使用した。

[0020]

【実施例】以下、実施例によりさらに詳細に説明する。

[0021] 実施例1

MBE法により、窒化ガリウムpn接合型積層膜を成膜した例について説明する。

[0022] 装置には、図1に示すような真空容器1内30 に、蒸発用増場(クヌードセンセル)2、3、電子ビームガン4、ガス導入用ガスセル5、基板加熱ホルダー6を備えたガスソースMBE装置を使用した。

[0023] 蒸発用増場2にはGa金属、3にはMg金属を入れそれぞれ 1020°C 、 390°C に加熱した。電子ビームガン4は、加速電圧 5 kV 、ビーム電流 1 mA の電子ビームを基板全体に照射するように設置した。ガスの導入にはガスセル5を用い、ガスを直接基板7に吹き付けるように設置した。導入ガスには NH_3 を使用し、導入量を 5 cc/min とした。

[0024] 真空容器内の真空度は、成膜時で $1 \sim 5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 程度であった。

[0025] 基板には 20 mm 角のオフ角 0.8 度以下のサファイアR面を使用し、 800°C に加熱した。

[0026] まず、 NH_3 ガスを供給しながらGaの増40 場のシャッタを開け成膜を行ない、膜厚 $0.8 \mu\text{m}$ のGa N 薄膜を形成させ、つづいてMgの増場のシャッタを開けドーピングを行いながら、電子ビームを照射し、さ

4

らに膜厚 $0.2 \mu\text{m}$ 積層させた。このドーピング層は、p型の導電性を示した。

[0027] この積層膜表面に、励起光としてHe-Cdレーザを照射し、室温においてフォトルミネッセンス(PL)を観測したところ、図3に示すような波長 $0.47 \mu\text{m}$ 付近にピークをもつ青色発光が得られた。

[0028] 一例として、図2に本発明の製造方法による、pn接合型発光素子の構造を示す。サファイア基板15上にn型Ga N 単結晶膜16を膜厚 $0.8 \mu\text{m}$ まで20 積層し、さらにMgドープp型Ga N 単結晶膜17を膜厚 $0.2 \mu\text{m}$ 積層したものである。また、電極18、19にはAlを使用した。この発光素子の電流電圧特性を測定したところ、図4に示すようなダイオード特性を示した。

[0029]

【発明の効果】以上説明したように本発明における窒化ガリウム系薄膜の製造方法は、不純物ドーピングしながらの成膜中に、電子ビームを照射することにより、膜の劣化のきわめて少ないp型窒化ガリウム系薄膜を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で用いた、実験装置の概略図。

【図2】実施例1で得られた積層膜のフォトルミネッセンス測定結果を示すスペクトル図。

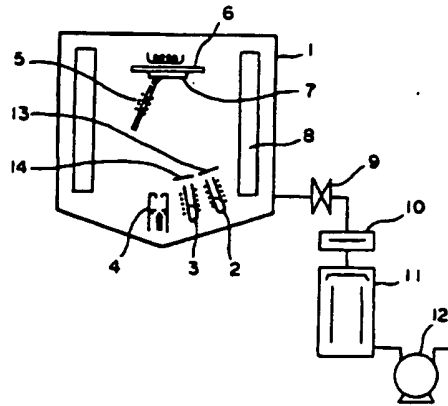
【図3】試作した半導体発光素子の一例を示す構造の模式図。

【図4】実施例1で得られた半導体発光素子の電圧電流測定結果を示すグラフである。

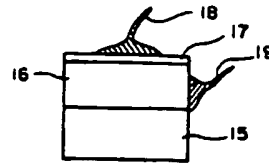
【符号の説明】

- 1 真空容器
- 2 蒸発用増場
- 3 蒸発用増場
- 4 電子ビームガン
- 5 ガス導入用セル
- 6 基板加熱ホルダー
- 7 基板
- 8 クライオパネル
- 9 弁
- 10 液体窒素トラップ
- 11 油拡散ポンプ
- 12 油回転ポンプ
- 13 シャッタ
- 14 シャッタ
- 15 サファイア基板
- 16 n型Ga N 単結晶膜
- 17 Mgドープp型Ga N 単結晶膜
- 18 Al電極
- 19 Al電極

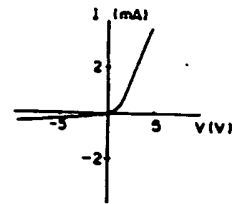
【図1】



【図2】



【図4】



【図3】

